

7

EP 32383

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06041787
PUBLICATION DATE : 15-02-94

APPLICATION DATE : 23-07-92
APPLICATION NUMBER : 04217176

APPLICANT : KANSAI PAINT CO LTD;

INVENTOR : YOSHIKAWA NAOYUKI;

INT.CL. : C25D 13/00 B05D 1/36 B05D 7/24 B05D 7/24 C09D 5/44 C25D 13/06

TITLE : FORMING METHOD OF COATING FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a multilayer coating film which consists of a cation electrodeposition coating material, chipping-resistant primer, and org. solvent-base coating material and has good finish state and excellent chipping resistance, etc., by specifying the weight decrease in the coating film during heating and curing the cation electrodeposition coating.

CONSTITUTION: The surface of the uncured coating film obtained by applying a cation electrodeposition coating is coated with a water-base primer. This primer is obtained from a polyurethane emulsion by extending chains of polyurethane prepolymers containing carboxyl groups in the presense of a water-base medium. Further, an org. solvent-base inner-coating or top-coating material is applied on the water-base primer. Then these three layers are cured at one time to form the multilayer coating film. In this process, it is specified that the cation electrodeposition coating material shows $\leq 10\text{wt.}\%$, preferably about $\leq 7\text{wt.}\%$ weight decrease in the film during heating and curing the electrodeposition coating film after water is removed. Thereby, the obtd. multilayer coating film has excellent adhesiveness, moisture resistance, curability, etc.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41787

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 13/00	3 0 8 C			
B 0 5 D 1/36		8720-4D		
7/24	3 0 1 F	8720-4D		
	3 0 2 T	8720-4D		
C 0 9 D 5/44	P R J	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-217176

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月23日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番 1 号

(72)発明者 中谷 栄作

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 加佐利 章

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 平田 靖之

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗膜形成方法

(57)【要約】

【構成】 カチオン電着塗料を塗装してなる未硬化塗膜面に、カルボキシル基含有ポリウレタンプレポリマーを水性媒体の存在下で鎖伸長して得られるポリウレタンエマルジョンを含有する水性プライマーを塗装し、さらに有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料を塗装し、該3層塗膜を同時に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該カチオン電着塗料が、水分を除去した電着塗膜の加熱硬化時における塗膜減量が10重量%以下となる塗料である塗膜形成方法。

【効果】 本発明方法により塗装工程を短縮でき、形成される複層塗膜は耐チップング性、仕上り性などに優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン電着塗料を塗装してなる未硬化塗膜面に、カルボキシル基含有ポリウレタンプレポリマーを水性媒体の存在下で鎖伸長して得られるポリウレタンエマルジョンを含有する水性プライマーを塗装し、さらに有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料を塗装し、該3層塗膜を同時に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該カチオン電着塗料が、水分を除去した電着塗膜の加熱硬化時における塗膜減量が10重量%以下となる塗料であることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 前記カチオン電着塗料が、水酸基およびカチオン性基を含有する樹脂(I)と、脂環式骨格および/または有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ樹脂(II)とを主成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 前記カチオン電着塗料が、水酸基およびカチオン性基を含有する樹脂(I)と、ブロック剤として分子量が130以下の低分子化合物を用いたブロックポリイソシアネート化合物(III)とを主成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 前記有機溶剤型塗料がポリエステル系樹脂とアミノ樹脂と脂環式エポキシ化合物とを含有する中塗り塗料である請求項1記載の塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカチオン電着塗料と水性プライマーと有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料とをウェットオンウェットで塗装し、次いで該3層塗膜を加熱により同時に硬化せしめる、いわゆる3コート1ベーク方式による複層塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の外板などではカチオン電着塗料を電着塗装し加熱硬化してから、該塗面に中塗り塗料もしくは上塗り塗料を塗装し、加熱硬化することが多く行なわれている。また、特に自動車車体の鋼板部の塗装系では耐チップング性や端面部の防食性を向上させる目的で電着塗膜と中塗りもしくは上塗り塗膜の間にさらに耐チップングプライマー層が設けられている。

【0003】近年、塗装工程の短縮化、省資源および公害防止などの観点から、カチオン電着塗膜を加熱硬化させることなく該塗面に耐チップングプライマー及び/又は中塗り又は上塗り塗料を塗装したのち、これら塗膜を加熱により同時に硬化せしめる2コート1ベーク方式、さらには3コート1ベーク方式による塗膜形成法の開発が強く望まれているが、このようにウェットオンウェットで塗装すると加熱時に、未硬化のカチオン電着塗膜から揮散する塩基性物質や低分子物質が多量に、耐チップングプライマーあるいは有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料による上層塗膜に移行して、ブリード、硬化阻害な

どが発生し該塗膜の平滑性や鮮映性、さらには耐チップング性などの性能が十分に得られない等の問題があり、未だ実用に至っていない。

【0004】また耐チップングプライマーとして、本出願人は変性ポリオレフィン系樹脂を主成分とするバリアーコート提案した(特開昭61-120673号公報)が、該塗料は有機溶剤型であり、塗装時に多量の有機溶剤を必要とするため、安全性、公害防止などの点から水性のものへの転換が望まれている。また該バリアーコートと中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装し上げると、中塗り塗膜の仕上り外観の低下が若干認められる場合があり、実質的には2コート2ベークで行なわれることとなり、前記塗装工程の短縮化の観点からは望ましいものでない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記不具合が生じることなく、カチオン電着塗料、耐チップングプライマー及び有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料を3コート1ベーク方式で塗装して良好な仕上り性、耐チップング性などに優れた複層塗膜を形成することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のカチオン電着塗料を使用し、耐チップングプライマーとして特定のポリウレタンエマルジョンを含有する水性プライマーを用いることにより上記目的を達成できることを見出し本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、カチオン電着塗料を塗装してなる未硬化塗膜面に、カルボキシル基含有ポリウレタンプレポリマーを水性媒体の存在下で鎖伸長して得られるポリウレタンエマルジョンを含有する水性プライマーを塗装し、さらに有機溶剤型の中塗り又は上塗り塗料を塗装し、該3層塗膜を同時に硬化させて複層塗膜を形成する方法であって、該カチオン電着塗料が、水分を除去した電着塗膜の加熱硬化時における塗膜減量が10重量%以下となる塗料であることを特徴とする塗膜形成方法を提供するものである。

【0008】以下、本発明において使用する塗料及びそれによる塗膜形成方法について説明する。

【0009】まず、本発明の方法で用いるカチオン電着塗料(以下、「塗料(A)」と略称することがある)は、その電着塗膜の加熱硬化時の塗膜減量が10重量%以下、特に好ましくは7重量%以下であることが必要である。10重量%より大きくなると、その塗面上に塗装した塗料による塗膜面の平滑性や鮮映性などが低下するので好ましくない。

【0010】本発明において、塗料(A)の電着塗膜の加熱硬化時の塗膜減量(X)は、まず、通常の条件でカチオン電着塗装を行ない、電着浴から引き上げて塗面を水洗し、105℃で3時間加熱して塗膜中の水分のすべ

てもしくは殆どを除去してから塗膜重量 (Y) を測定し、次いで、170℃で20分加熱して該塗膜を三次元架橋硬化した後の塗膜重量 (Z) を測定した。これらの測定値を次式にあてはめて塗膜減量 (X) をもとめた。

【数1】

$$X(\%) = \left[\frac{Y-Z}{Y} \right] \times 100$$

【0011】塗料 (A) は、加熱硬化時の塗膜減量が10重量%以下、好ましくは7重量%以下のカチオン電着塗料であれば制限を受けないが、特に該条件を満たす、以下に例示するカチオン電着塗料 (A-1) および (A-2) が好ましい。

【0012】まず塗料 (A-1) として水酸基およびカチオン性基を含有する樹脂 (I) と；脂環式骨格および／または有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ樹脂 (II) とを主成分として含有するカチオン電着塗料が挙げられる。

【0013】該塗料 (A-1) を用いて形成される電着塗膜は約250℃以下の温度で硬化する。そして特に、鉛、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、マンガ
ン、銅、亜鉛、鉄、クロム、ニッケル等の金属を含む化合物の単独又は複数を触媒として配合すると、約70℃
～約160℃という低温加熱でも硬化させることができる。これらの硬化はエポキシ樹脂 (II) に含まれるエポキシ基が開環して、樹脂 (I) 中の水酸基（好ましくは第1級のもの）と反応して、さらに、該樹脂 (II) 中のエポキシ基同士が反応して、それぞれエーテル結合を形成して架橋硬化するものと推察され、硬化反応時に副生
物の発生が殆どなく、塗膜減量が極めて少ない。

【0014】従って、塗料 (A-1) は、通常電着塗料の硬化触媒として使用される錫触媒を用いなくても160℃以下の低温で硬化させることができる；さらに、ブロックイソシアネート化合物又はその誘導体を使用する
必要がない；熱分解による加熱減量（体積収縮）が少なく良好な付着性を示す；架橋結合中に芳香族ウレタン結合又は芳香族尿素結合を持ち込むことがない；電着塗膜の防食性ならびに硬化性がすぐれている；電着浴の安定性が良好である；などの種々の優れた利点を有する。

【0015】塗料 (A-1) に使用される水酸基及びカチオン性基を有する樹脂 (I)（以下このものを「基体樹脂 (I)」ということもある）には、(II) 成分のエポキシ基と反応しうる水酸基を含有し且つ安定な水性分散物を形成するのに十分な数のカチオン性基を有する任意の樹脂が包含される。しかし、該基体樹脂 (I) と
しては例えば次のものが挙げられる。

【0016】(i) ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤とを反応せしめて得られる反応生成物；

(ii) ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物（米国

特許第2, 450, 940号明細書参照）を酸でプロトン化したもの；

(iii) ポリイソシアネート及びポリオールとモノ又はポリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの；

(iv) 水酸基ならびにアミノ基含有アクリル系又はビニル系モノマーの共重合体を酸でプロトン化したもの（特
公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報参照）；

(v) ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの（米国特許第3, 403, 088号明細書参照）；等。

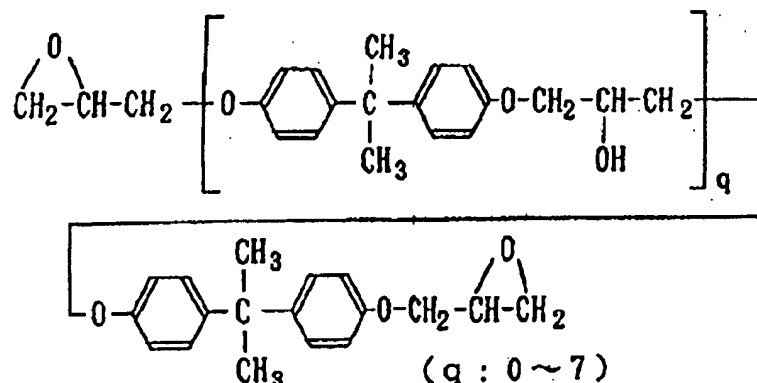
【0017】これらのカチオン性樹脂の具体例及び製造方法については、例えば特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報、特公昭49-23087号公報、米国特許第2, 450, 940号明細書、米国特許第3, 403, 088号明細書、米国特許第3, 891, 529号明細書、米国特許第3, 963, 663号明細書等に記載されているので、ここではこれらの引用を以て詳細な記述に代える。

【0018】基体樹脂 (I) として特に望ましいのは、前記 (i) に包含される、ポリフェノール化合物とエビクロロヒドリンとから得られる防食性に優れているポリエポキシ化合物のエポキシ基にカチオン化剤を反応せしめて得られる反応性生成物である。

【0019】前記ポリエポキシ化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物で、一般に少なくとも200、好ましくは400～4, 000、さらに好ましくは800～2, 000の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。そのようなポリエポキシ化合物としてはそれ自体公知のものを使用することができ、例えば、ポリフェノール化合物をアルカリの存在下にエビクロロヒドリンと反応させることにより製造することができるポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルが包含される。ここで使用しうるポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0020】上記したポリエポキシ化合物の中で、基体樹脂 (I) の製造に特に適当なものは、数平均分子量が少なくとも約380、より好適には約800～約2, 000、及びエポキシ当量が190～2, 000、好適

には400~1,000の範囲内のポリフェノール化合物 *【化1】
物のポリグリシジルエーテルであり、殊に下記式 *



で示されるものである。該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネートなどと部分的に反応させてもよく、さらに、 δ -4カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させてもよい。

【0021】一方、上記ポリエポキシド化合物にカチオン性基を導入するためのカチオン化剤としては、脂肪族または脂環族または芳香-脂肪族の第1級もしくは第2級アミン、第3級アミン塩、第2級スルフィド塩、第3級ホスフィン塩などが挙げられる。これらはエポキシ基と反応してカチオン性基を形成する。さらに第3級アミノアルコールとジイソシアネートの反応によって得られる第3級アミノモノイソシアネートをエポキシ樹脂の水酸基と反応させてカチオン性基とすることもできる。

【0022】前記カチオン化剤におけるアミン化合物の例としては、例えば次のものを例示することができる。

(1) メチルアミン、エチルアミン、*n*-又は*iso*-プロピルアミン、モノエタノールアミン、*n*-又は*iso*-プロパノールアミンなどの第1級アミン；

(2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ*n*-又は*iso*-プロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミンなどの第2級アミン；

(3) エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミンなどのポリアミン。

【0023】これらの中で水酸基を有するアルカノールアミン類が好ましい。また、第1級アミノ基を予めケトンと反応させてブロックした後、残りの活性水素でエポキシ基と反応させてもよい。

【0024】さらに、上記アミン化合物以外にアンモニア、ヒドロキシラミン、ヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、*N*-ヒドロキシエチルイミダゾリン化合

物などの塩基性化合物も同様地使用することができる。これらの化合物を用いて形成される塩基性基は酸、特に好ましくは辛酸、酢酸、グリコール酸、乳酸などの水溶性有機カルボン酸でプロトン化してカチオン性基とすることができる。

20 【0025】さらに、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、*N*、*N*-ジメチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*、*N*-ジエチルエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミンなどの第3級アミンなども使用でき、これらは酸で予めプロトン化し、エポキシ基と反応させて第4級塩にすることができる。

【0026】また、アミノ化合物以外に、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、チオジエタノールなどのスルフィド類とホウ酸、炭酸、有機モノカルボン酸などの塩をエポキシ基と反応させて第3級スルホニウム塩としてもよい。

30 【0027】更に、トリエチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類と上記の如き酸との塩をエポキシ基と反応させて、第4級ホスホニウム塩としてもよい。

【0028】基体樹脂(I)の水酸基としては、例えば、上記カチオン化剤中のアルカノールアミン、エポキシド化合物中に導入されることがあるカプロラクTONの開環物およびポリオールなどから導入できる第1級水酸基；エポキシ樹脂中の2級水酸基；などがあげられる。このうち、アルカノールアミンにより導入される第1級水酸基はエポキシ樹脂(II)との架橋硬化反応性がすぐれているので好ましい。このようなアルカノールアミンは前記カチオン化剤で例示したものが好ましい。

40 【0029】基体樹脂(I)における水酸基の含有量は、エポキシ樹脂(II)に含まれるエポキシ基との架橋硬化反応性の点からみて、水酸基当量で20~5,000、特に100~1,000の範囲内が好ましく、特に第1級水酸基当量は200~1,000の範囲内にあることが望ましい。また、カチオン性基の含有量は、該基

7

体樹脂(Ⅰ)を安定に分散しうる必要な最低限以上が好ましく、KOH(mg/g固形分)(アミン価)換算で一般に3~200、特に10~80の範囲内にあることが好ましい。しかし、カチオン性基の含有量が3以下の場合であっても、界面活性剤などを使用して水性分散化して使用することも可能であるが、この場合には、水性分散組成物のpHが通常4~9、より好ましくは6~7になるようにカチオン性基を調整するのが望ましい。

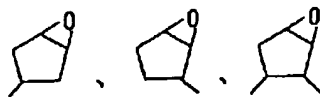
【0030】基体樹脂(Ⅰ)は、水酸基及びカチオン性基を有しており、遊離のエポキシ基は原則として含まないことが望ましい。

【0031】次に上記基体樹脂(Ⅰ)と混合して使用される硬化剤としてのエポキシ樹脂(Ⅱ)について説明する。

【0032】該エポキシ樹脂(Ⅱ)(以下このものを「硬化用樹脂(Ⅱ)」ということもある)は、基体樹脂(Ⅰ)と主として前記のごとくエーテル化反応などによって架橋硬化塗膜を形成するための硬化剤であって、特定の「エポキシ基含有官能基」を1分子あたり平均2個以上、好ましくは3個以上有するものである。

【0033】すなわち、硬化用樹脂(Ⅱ)における該エポキシ基含有官能基は、脂環式骨格および/または有橋脂環式骨格とエポキシ基とからなり、脂環式骨格は、4~10員、好ましくは5~6員の飽和炭素環式環または該環が2個以上縮合した縮合環を含有し、また、有橋脂環式骨格は、上記環式または多環式環を構成する炭素原子2個の間に直鎖状もしくは分岐鎖状のC₁₋₄。(好ましくはC₁₋₄)アルキレン基(例えば-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)CH₂-など)の橋(エンドメチレン、エンドエチレンなど)が結合した環を含有するものである。

【0034】一方、エポキシ基は、該エポキシ基中の炭素原子の1つが上記脂環式骨格または有橋脂環式骨格中*



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₁₀及びR₁₁はそれぞれH、CH₃またはC₂H₅を表わし、そしてR₈、R₉及びR₁₁はそれぞれHまたはCH₃を表わす。)

【0036】エポキシ樹脂(Ⅱ)は、上記式(Ⅰ)~(Ⅱ)から選ばれるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均少なくとも2個、好ましくは2個以上、より好ましくは4個以上有することができ、例えば上記式(Ⅰ)または(Ⅱ)で示されるエポキシ基含有官能基を少なくとも1種有することができ、或いは上記式(Ⅰ)または(Ⅱ)で示されるエポキシ基含有官能基を少なくとも1種有することができる。さらにまた、エポキシ樹脂(Ⅰ

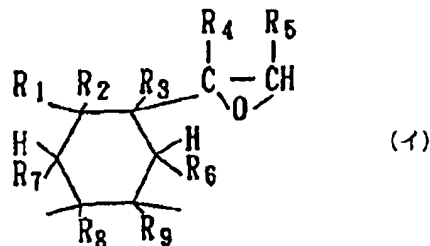
50

8

*の環炭素原子に直接結合している[例えば、下記式(Ⅰ)、(Ⅱ)参照]か、或いは該エポキシ基の2個の炭素原子と上記脂環式骨格または有橋脂環式骨格中の環を構成する隣接する2個の炭素原子とが共通している[例えば下記式(Ⅲ)、(Ⅳ)参照]ことが重要である。

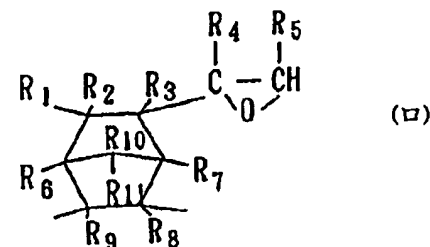
【0035】そのようなエポキシ基含有官能基の具体例としては、下記式(Ⅰ)~(Ⅱ)で示されるものが挙げられる。

【化2】



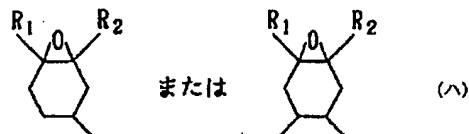
(Ⅰ)

【化3】



(Ⅱ)

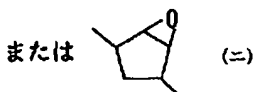
【化4】



または

(Ⅲ)

【化5】



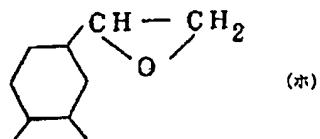
または

(Ⅳ)

Ⅰ)は、式(Ⅰ)または(Ⅱ)で示されるエポキシ基含有官能基の少なくとも1種と、式(Ⅲ)または(Ⅳ)で示されるエポキシ基含有官能基の少なくとも1種とを同じ分子内または異なる分子内に有することもできる。

【0037】上記のうち、式(Ⅰ)及び(Ⅲ)で示されるエポキシ基含有官能基が好ましく、殊に下記式(Ⅴ)

【化6】



(Ⅴ)

で示されるエポキシ基含有官能基、及び下記式(へ)
【化7】



で示されるエポキシ基含有官能基が好適である。

【0038】また、エポキシ樹脂(II)のエポキシ当量及び分子量は厳密に制限されるものではなく、その製造方法及び最終の樹脂組成物の用途等に応じて変えることができるが、一般的に言えば、エポキシ当量は通常、100～2,000、好ましくは150～500、さらに好ましくは150～250の範囲内にあることができ、また、数平均分子量は通常400～100,000、好ましくは700～50,000、さらに好ましくは700～30,000の範囲内にあるのが適当である。

【0039】このようなエポキシ基含有官能基を1分子中に2個以上有するエポキシ樹脂〔硬化用樹脂(II)〕は、例えば、特公昭56-8016号公報、特開昭57-47365号公報、特開昭60-166675号公報、特開昭63-221121号公報、特開昭63-234028号公報などの文献に記載されており、それ自体既知のものを使用することができる。

【0040】或いはまた、上記エポキシ基含有官能基を有するエポキシ樹脂(II)はそれ自体既知の方法によって得られ、その主な製造法を以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

【0041】第1の製造方法：1分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する脂環化合物の該二重結合の一部を部分エポキシ化し、そのエポキシ基を開環重合した後、重合体に残る該二重結合をエポキシ化する方法。

【0042】第2の製造方法：同一分子中にエポキシ基を2個以上有する脂環化合物を該エポキシ基に基づいて、該エポキシ基のすべてが消去しない程度に開環重合する方法。

【0043】第3の製造方法：同一分子中にエポキシ基含有官能基と重合性不飽和結合とを有する化合物を重合する方法。

【0044】以下、これらの製造方法についてさらに具体的に説明する。

【0045】第1の製造方法：1分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する脂環化合物(以下、「脂環化合物(S)」と略称する)に含まれる該二重結合の一部をエポキシ化し(部分エポキシ化物)、次いで該エポキシ基の開環重合によって該部分エポキシ化物の開環重合体を得たのち、該重合体中に残存する上記二重結合の一部もしくは全部をエポキシ化することによって硬化用樹脂(II)を得る。

【0046】脂環化合物(S)は、脂環式骨格または有

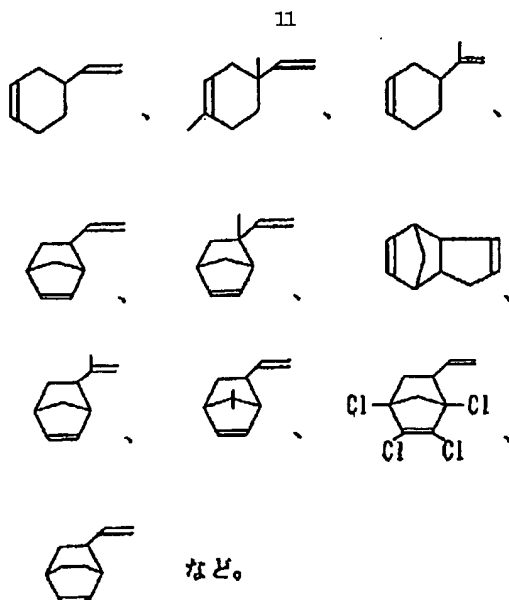
橋脂環式骨格について前述した脂環式環または有橋脂環式環構造を基体骨格とし、さらに二重結合を、環を構成する隣接炭素原子2つの間で存在するか、又は該環構造を構成する炭素原子に他の炭素原子に基づく二重結合が直接結合する状態で少なくとも2個以上含有する化合物である。

【0047】脂環化合物(S)は、例えば共役ジエン化合物を既知の方法に基いて加熱することによっても得られる。共役ジエン化合物は、1分子中に共役関係にある二重結合を1対以上、好ましくは1～5対有する炭素数が4～30の脂肪族または脂環式の化合物が適しており、具体的には、ブタジエン、イソブレン、ビリレン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,4-ヘプタジエン、2-メチル-6-メチレン-2,7-オクタジエン、2,6-ジメチル-1,5,7-オクタトリエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、4-エチル-2-メチルシクロペンタジエン、3-イソプロピル-1-メチルシクロペンタジエン、5-イソプロピルシクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、1,2,4-トリフェニルシクロペンタジエン、1,4-ジフェニルシクロペンタジエン、1,3-オクタクロルペンタジエン、ヘキサクロルシクロペンタジエン、5,5-ジエトキシ-1,2,3,4-テトラクロルシクロペンタジエン、1,2,3,4,5-ペンタクロルシクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラクロルシクロペンタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,3,5-シクロオクタトリエン、1,3,6-シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン、クロルシクロオクタテトラエン、ブロムシクロオクタテトラエン、5-シクロヘキシリデンシクロペンタジエンなどがあげられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて用いることができる。

【0048】共役ジエン化合物を必要によりチーグラー触媒を用いて加熱下で反応を行なわしめると脂環化合物(S)が得られる。この加熱反応はそれ自体既知の方法で行なうことができ、例えば、特開昭49-102643号公報に開示された方法で行うことができる。このようにして得られる脂環化合物(S)の代表例を示せば次のとおりである。

【0049】

【化8】

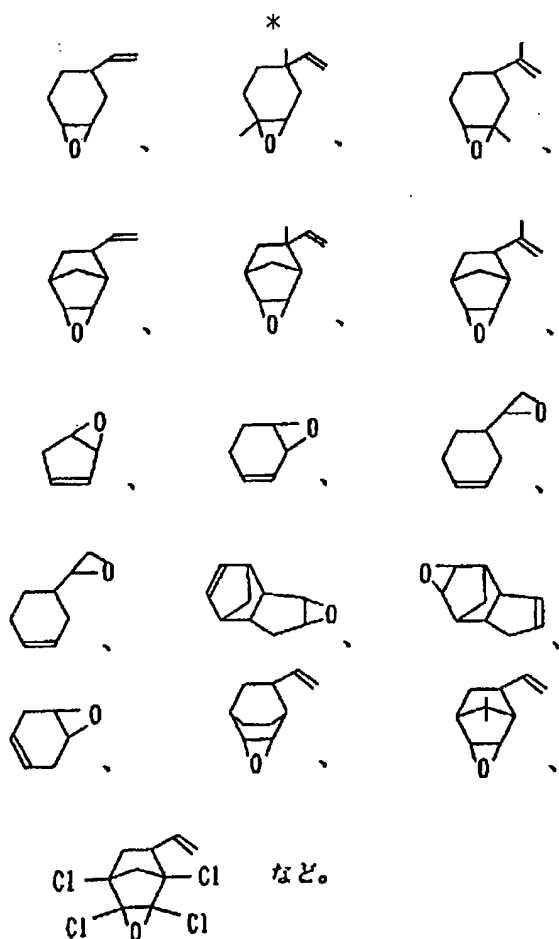


*【0050】上記共役ジエン化合物のうち、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、4-エチル-2-メチルシクロペンタジエンなどの脂環式構造を有する化合物や、シルベストレン、2,8(9)-p-メンタジエン、ピロネン、1,3-ジメチル-1-エチル-3,5-シクロヘキサジエン、テルピネン、フェランドレン、ジベンテン、イソリモネン、リモネンなどはすでに脂環式化合物(S)の構造を有しているので、上記熱反応に供することなくそのまま使用することができる。

【0051】まず、脂環化合物(S)に含まれる炭素-炭素二重結合の一部を過酸化物などによってエポキシ基に変性する(部分エポキシ化)。部分エポキシ化物は、前記脂環化合物(S)に含まれる複数の二重結合のうち一部をエポキシ基に変性したものであり、その具体例を示せば次のとおりである。

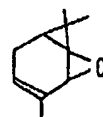
【0052】

【化9】



【0053】天然に得られるエポキシカレンなども部分エポキシ化物として使用することができる。

【化10】



【0054】部分エポキシ化物は1分子中にエポキシ基と炭素-炭素二重結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有しており、該二重結合は環を構成する隣接の炭素原子2個の間に存在するかもしくは該環の炭素原子に他の炭素原子に基づく二重結合を結合していることが必要である。

【0055】次に、この部分エポキシ化物中のエポキシ基に基いて開環重合して脂環式化合物(S)の重合体を得る。この開環重合には開始剤を用いることが好ましく、最終製品である硬化用樹脂(II)の末端に該開始剤成分による残基Xが結合していてもよい。ここで、Xは活性水素を有する有機化合物残基であり、その前駆体である活性水素を有する有機化合物としては、例えば、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。このうち、アルコール類としては、1価アルコール及び2価以上の多価アルコールのいずれであってもよく、具体的には例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族1価アルコール；ベンジルアルコールのような芳香族1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等が例示される。

【0056】フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、カテコール、プロガロール、ハイドロキノ、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0057】カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸；フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を例示することができ、また、乳酸、クエン酸、オキシカブロン酸等の水酸基とカルボン酸を共に有する化合物も使用することができる。

【0058】さらに、その他の活性水素を有する化合物として、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のアルコキシシランと水の混合物又はこれらのシラノール化合物、ポリビニルアルコール、ポリ酢

酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレン-アリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂等も使用することができる。また、活性水素と共に不飽和二重結合を有していてもよく、さらに該不飽和二重結合がエポキシ化されたものであっても差し支えない。また、アルコキシ金属化合物のように触媒と開始剤が同一であってもよい。

【0059】通常、上記活性水素を有する有機化合物を開始剤にし、上記部分エポキシ化物、例えば4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド、4-ビニルシクロ

[2, 2, 1]3-メチル-4(または5)-t-プロペニル-1-シクロヘキセンオキシド、2, 4-または1, 4-ジメチル-4エチニル-1-シクロヘキセンオキシド、4-ビニルシクロ[2, 2, 1]ヘプテン-1-オキシド(ビニルノルボルネンオキシド)、2-メチル-4-イソプロパニル-シクロヘキセンオキシドなどを単独または複数用いて開環重合する。このとき更に上記部分エポキシ化物に属さない他のエポキシ化合物を併存させて、開環共重合することも可能である。共重合させ得る他のエポキシ化物としては、エポキシ基を有するものであればいかなるものでもよいが、好適な例には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の不飽和化合物の酸化物；アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物；アクリル酸、メタクリル酸のような不飽和有機カルボン酸のグリシジルエステル化合物；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどの脂環式オキシラン基含有ビニル単量体等があげられる。

【0060】上記開環重合体は、部分エポキシ化物を単独もしくは必要に応じてその他のエポキシ化合物を併用させて、これらに含まれるエポキシ基を開環重合(エーテル結合)させることによって得られる。開環重合体におけるその他のエポキシ化合物の構成比率は目的に応じて任意に選ぶことができるが、具体的には、得られる開環共重合体1分子あたり前記構造式(イ)～(ニ)のいずれか1種又は複数種を平均2個以上、好ましくは3個以上、より好ましくは4個以上有する範囲内で選ぶことが望ましい。

【0061】このようにして得られる該(共)重合体の数平均分子量は一般に400～100,000、特に700～50,000、さらに700～30,000の範囲内にいることが好ましい。

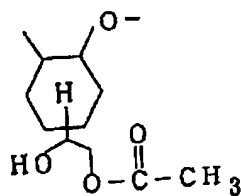
【0062】開環重合反応には、一般に触媒の存在下に

15

行なうことが好ましく、使用しうる触媒としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類；ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基類；干酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類；硫酸、塩酸等の無機酸；ナトリウムメチラート等のアルカリ金属アルコラート類；KOH、NaOH等のアルカリ類；BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類；トリエチルアルミニウム、アルミニウムアセチルアセトナート、チタニウムアセチルアセトナート、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物を挙げることができる。これらの触媒は反応物に対して一般に0.001～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲内で使用することができる。開環重合反応温度は一般に約-70～約200℃、好ましくは約-30℃～約100℃の範囲内である。反応は溶媒を用いて行なうことができ、溶媒としては活性水素を有していない通常の有機溶媒を使用することが好ましい。

【0063】開環重合体には脂環化合物(S)に基づく二重結合が存在しており、そのすべてもしくは一部をエポキシ化することによってエポキシ樹脂(II)が得られる。二重結合のエポキシ化は例えば過酸類、ハイドロパーオキサイド類等のエポキシ化剤を用いて行なうことができる。エポキシ化反応の際の溶媒使用の有無や反応温度は、用いる装置や原料物性に応じて適宜調整することができる。エポキシ化反応の条件によって、原料開環重合体中の二重結合のエポキシ化と同時に副反応が起こり、変性された置換基が、エポキシ樹脂(II)の骨格中に含まれることがある。この変性された置換基としては、例えばエポキシ化剤として過酢酸を用いる場合には、下記構造の置換基があげられ、これは生成したエポキシ基と副生した酢酸との反応によるものと思われる。

【化11】



【0064】これらの変性された置換基が含まれる比率はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤と不飽和基のモル比、反応条件によって定まる。

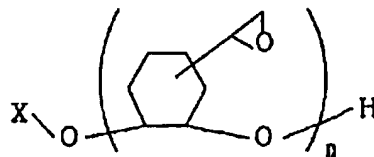
【0065】このようにして得られるエポキシ樹脂(I)のエポキシ当量は一般に100～2,000、特に150～500、さらに150～250の範囲内であることが好ましい。

【0066】このようなエポキシ樹脂(II)としては市販品も使用可能であり、例えばEHPE-3150、EHPE-3100、EHPE-1150〔ダイセル化学工業社製商品名〕等があげられ、これは4-ビニルシク

16

ロヘキセン-1-オキサイドを用いたシクロヘキサン骨格をもつ下記構造式のエポキシ樹脂である。

【化12】

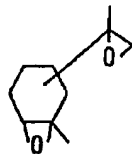
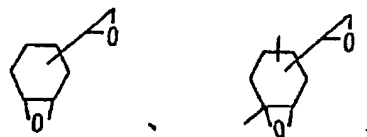


(式中、Xは有機基であり、nは2以上であり、好ましくは3以上、より好ましくは4以上である。)

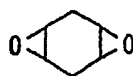
【0067】第2の製造方法：例えば、前記脂環化合物(S)に含まれる二重結合のうち少なくとも2個をエポキシ化し、次いでエポキシ基が残存するように開環重合することによって得られる。

【0068】上記1分子あたり平均2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化物としては、単環式もしくは縮合環式の下記化合物が代表的に示される。

【化13】



〔例えば、ダイセル化学製、商品名「セロキサイド」などがあげられる〕、



【0069】基体的には、上記エポキシ化物の1種以上を前記第1の製造方法で述べたのと同様にして、必要に応じ開始剤、触媒を使用し、開環重合反応を行ないエポキシ基が残存している所定の反応点で反応を止めることによりエポキシ樹脂(II)を得る。反応を停止させるには、溶剤による希釈、冷却等任意の手段が使用することができる。この製造方法においても前記他のエポキシ化

合物を第1の製造方法と同様に共重合させてもよい。

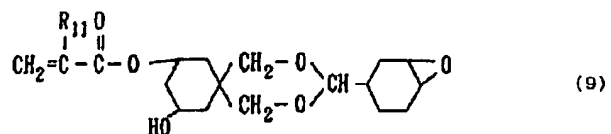
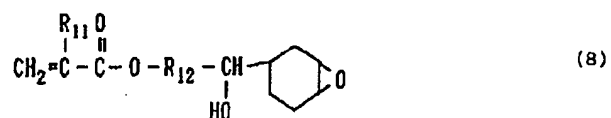
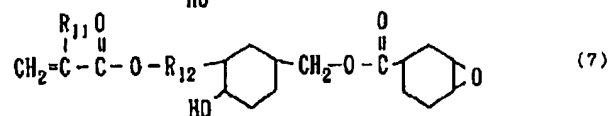
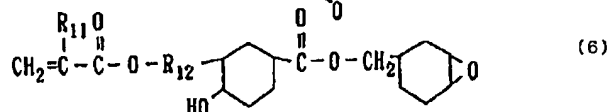
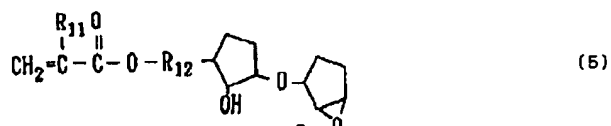
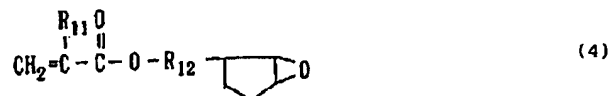
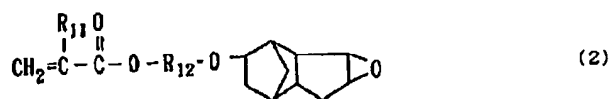
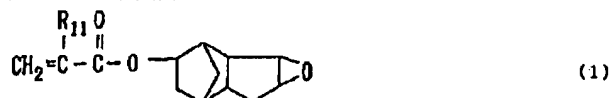
【0070】こうして得られる硬化用樹脂(II)は、前記式(イ)または(ロ)で示されるエポキシ基含有官能基の少なくとも1種と前記式(ハ)または(ニ)で示されるエポキシ基含有官能基の少なくとも1種とを同一分子中または異なる分子中に有するエポキシ樹脂であることもできる。

【0071】このようにして得られる開環重合体〔硬化用樹脂(II)〕の数平均分子量は一般に400~10,000、特に700~50,000の範囲内にあること*10

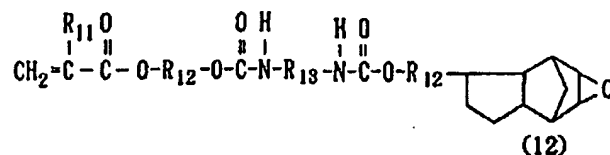
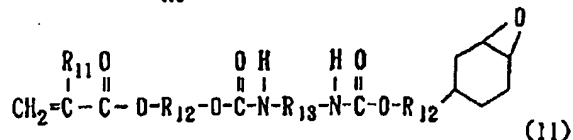
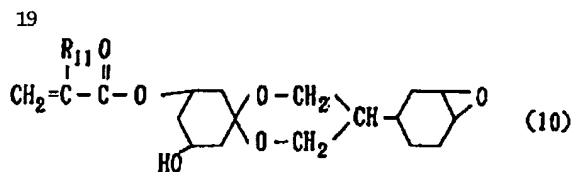
*が好ましく、また、エポキシ当量は一般に100~2,000、特に150~500、さらに150~250の範囲内にあることが好都合である。

【0072】第3の製造方法：同一分子中にエポキシ基含有官能基と重合性不飽和結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物(以下、「重合性エポキシモノマー」と略称することがある)としては、例えば以下の一般式(1)~(12)に示すものがあげられる。

【化14】



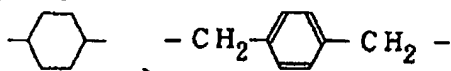
【化15】



(上記一般式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表わし、 R_{12} は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表わし、 R_{13} は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表わす。)

【0073】上記重合性エポキシモノマーにおいて、 R_{12} によって表わされる炭素数1~6の2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。また R_{13} によって表わされる炭素数1~10の2価の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

【化 16】



基等を挙げることができる。

【0074】上記一般式(1)～(12)で示される重合性エポキシモノマーの具体例として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートおよび3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートなどがあげられる。これらの市販品として、例えば、ダイセル化学工業製のMETHB、AETHB（いずれも商品名）等 40
があげられ、これらはいずれも前記式(I)または
(ロ)で示されるエポキシ基含有官能基を有しているものである。さらに、4-ビニルシクロヘキセンオキサイドも重合性エポキシモノマーとして使用できる。

【0075】重合性エポキシモノマーから選ばれる1種もしくは2種以上を重合することによってエポキシ樹脂(II)を製造することができるが、その際他の重合性不飽和モノマーを共重合させることもできる。

【0076】上記他の重合性不飽和モノマーとしては、
得られる（共）重合体に望まれる性能に応じて広範に選 50

択することができ、その代表例を示せば次のとおりである。

【0077】(a) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のアルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数3～18のアルケニルオキシアルキルエステル。

【0078】(b) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン。

【0079】(c) ポリオレフィン系化合物：例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。

【0080】(d)その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロピルケトン、酢酸ビニルベオパモノマー（シェル化学製品）、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ポリカプロラクトン鎖をもつビニル化合物（例えば、FM-3Xモノマー：ダイセ

ル化学工業製商品名)。

【0081】重合性エポキシモノマーと他の重合性不飽和モノマーとの構成比率は、目的に応じて任意に選択することができ、これらの共重合反応によって得られるエポキシ樹脂(II)の1分子中あたりエポキシ基含有官能基が平均少なくとも2個、好ましくは平均3個以上、より好ましくは平均4個以上含有するような範囲で選択することができるが、十分な硬化性を付与する官能基として利用するためには、特に該エポキシ樹脂(II)固形分中重合性エポキシモノマー含有率が5~100重量%、より好ましくは20~100重量%の範囲内となるようにするのが好ましい。

【0082】上記第3の製造方法によって得られるエポキシ樹脂(II)は、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の重合性不飽和結合に基づく重合反応と同様の方法、条件を用いて製造することができる。このような重合反応の一例として、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60~180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は通常1~10時間程度とすることができる。また、有機溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。さらに、ラジカル開始剤として通常用いられているものをいづれも用いることができ、その具体例として、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物質；アゾイソブチルニトリル、アゾビスメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を示すことができる。

【0083】上記第3の製造例のエポキシ樹脂(II)は、数平均分子量が一般に約3,000~約100,000の範囲内にあるものが好ましく、特に4,000~10,000の範囲内にあるものがより好ましい。

【0084】上記した硬化用樹脂(II)の中で、自動車ボデー用に使用されるカチオン電着塗料のような高度の性能が要求される用途に用いるのに適しているのは、1分子あたりにエポキシ基含有官能基を平均して3個以上、より好ましくは平均して4個以上、最も好ましくは平均して5個以上有するものであり、また、エポキシ当量が好ましくは100~2,000、より好ましくは150~500、特に150~250の範囲内にあり、そして数平均分子量が好ましくは400~100,000、より好ましくは700~50,000、特に好ましくは700~30,000の範囲内にあるものである。

【0085】硬化用樹脂(II)の使用量は、用いる基体樹脂(I)の種類に応じて、また得られる塗膜が熱硬化するのに必要な最少量乃至カチオン電着塗料の安定性をそこなわない最大量の範囲内で適宜変えることができるが、一般には硬化用樹脂(II)の基体樹脂(I)に対す

る固形分の重量比が0.2~1.0、特に0.25~0.85、さらに望ましくは0.25~0.65の範囲内となるように選択するのが好ましい。

【0086】硬化用樹脂(II)の一部が基体樹脂(I)にあらかじめ付加したものが含まれていてもさしつかえない。

【0087】かくして基体樹脂(I)と硬化用樹脂(II)からなる組成物はカチオン電着塗料(A-1)として使用することができる。

【0088】該塗料(A-1)を調製するには、例えば、基体樹脂(I)と硬化用樹脂(II)を混合した後、水中に安定に分散せしめ、次いで必要に応じて、カーボンブラック、チタン白、鉛白、酸化鉛、ベンガラのような着色顔料；クレー、タルクのような体質顔料；クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、塩基性クロム酸鉛、鉛丹、ケイ酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、リン酸鉛、塩基性リン酸鉛、トリポリリン酸鉛、ケイクロム酸鉛、黄鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、亜鉛化鉛、硫酸鉛、塩基性硫酸鉛等の防食顔料；或いはさらに他の添加剤を混練することによって行なわれる。配合し得る他の添加剤としては、例えば、分散剤又は塗面のハジキ防止剤としての少量の非イオン系界面活性剤；硬化促進剤等が挙げられる。

【0089】特に、塗料(A-1)による電着塗膜を160℃以下の低温で十分に硬化するようにするには、鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、マンガ化合物、銅化合物、亜鉛化合物、鉄化合物、クロム化合物、ニッケル化合物などから選ばれる1種もしくは2種以上の金属化合物を触媒として添加することが有効である。これらの金属化合物の具体例として、例えば、ジルコニウムアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセトナート、マンガ化合物アセチルアセトナートなどのキレート化合物； β -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛(II)のキレート化反応生成物；2-エチルヘキサノ酸鉛、ナフチル酸鉛、オクチル酸鉛、安息香酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、ギ酸鉛、グリコール酸鉛、オクテックスジルコニウムなどのカルボキシレートなどが挙げられる。

【0090】上記金属化合物は、基体樹脂(I)と硬化用樹脂(II)との合計固形分重量に対し、金属含有率が一般に10重量%以下、好ましくは5重量%以下の量で使用することができる。

【0091】つぎに塗料(A-2)として水酸基およびカチオン性基を有する樹脂(I)とブロックポリイソシアネート化合物(III)とを主成分として含有するカチオン電着塗料が挙げられる。

【0092】樹脂(I)としては、すでに塗料(A-1)のところで説明した基体樹脂(I)から選ばれるものが好ましい。

【0093】ブロックポリイソシアネート化合物(III)は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であって、樹脂(I)の架橋剤として使用される。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族、脂肪族のポリイソシアネート化合物およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有プレポリマーが挙げられる。また、イソシアネートブロック剤はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定で、且つ解離温度以上に加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが重要である。

【0094】特に本発明ではカチオン電着塗膜の加熱減量が10重量%以下でなければならないので、このブロック剤としては分子量が130以下の低分子化合物を用いることが好ましい。具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノールおよびエチルフェノールなどのフェノール系ブロック剤；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタムおよびβ-プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチルおよび乳酸エチルなどのアルコール系ブロック剤；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミドおよびマレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミンなどのアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダ

ゾールなどのイミダゾール系ブロック剤；エチレンイミンおよびプロピレンイミンなどのイミン系ブロック剤；などをあげることができる。このうち、塗料の安定性や塗膜の硬化性などのバランスから、メチルエチルケトオキシムなどのオキシム系ブロック剤が特に好適である。

【0095】塗料(A-2)において上記基体樹脂(I)とブロックポリイソシアネート化合物(III)との比率は特に制限を受けないが、該両成分の合計固形分量に基いて、基体樹脂(I)は40~95重量%、特に60~90重量%、ブロックポリイソシアネート化合物(III)は60~5重量%、特に40~10重量%がそれぞれ好ましい。

【0096】上記塗料(A-2)には、前記塗料(A-1)において例示した体質顔料および防食顔料を配合することができ、さらに硬化を促進するために錫触媒などを配合することもできる。

【0097】このようにして調製されるカチオン電着塗料を基体上に電着させて得られる塗膜の膜厚は厳密に制限されるものではないが、一般には、乾燥膜厚に基いて3~200μm、好ましくは5~100μm、さらに好ましくは10~40μmの範囲内が適当である。塗装は、通常のカチオン電着塗装条件を用いて行なうことができる。例えば、浴濃度(固形分濃度)5~40重量%、好ましくは10~25重量%及び浴pH5~8、好ましくは5.5~7の範囲内のカチオン電着浴を調製する。次いでこの電着浴を用い、例えば5cm×15cm×1cmの大きさのカーボン板を陽極とし且つ例えば5cm×15cm×0.7mmの大きさのリン酸亜鉛処理板を陰極とする場合、下記の条件下に電着を行なうことができる。

浴温度：20~35℃、好ましくは25~30℃、

直流電流

電流密度：0.005~2A/cm²、好ましくは0.01~1A/cm²

電圧：10~500V、好ましくは100~300V

通電時間：0.5~5分間、好ましくは2~3分間

【0098】本発明の方法では、上記塗料(A)をカチオン電着塗装後、電着浴から被塗物を引き上げ水洗したのち、電着塗膜面の水滴を除去し、さらに好ましくは電着塗膜中に含まれる水分の殆どもしくは全部を熱風などの乾燥手段(例えば80~110℃程度で5~10分間程度が適当)で除去したのち、該未硬化(半硬化含む)塗膜面に、カルボキシル基含有ポリウレタンプレポリマーを水性媒体の存在下で鎖伸長して得られるポリウレタンエマルジョンを含有する水性プライマーを塗装する。

【0099】本発明において用いる該水性プライマー(以下、「塗料(B)」と略称することがある)は、上記の如きウレタンエマルジョンであれば特に制限されるものではないが、好ましくは分子内に活性水素基を含

ない親水性有機溶剤の存在下又は不存在下で、(i) 脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネート、(ii) 数平均分子量が500～5,000のポリエーテルジオール又はポリエステルジオール又はこれらの混合物、(iii) 低分子量ポリヒドロキシル化合物及び(iv) ジメチロールアルカン酸を、 NCO/OH 当量比が1.1～1.9の範囲内の比率で、ワンショット又は多段法により重合させてウレタンプレポリマーを合成し、次いで該プレポリマーを第3級アミンで中和した後又は中和しながら、水と混合することにより、水伸長反応を行わしめると同時に水中に乳化分散させた後、必要により前記有機溶剤を留去することにより調製される平均粒子径0.001～1.0 μm 程度の自己乳化型ウレタン樹脂の水分散体である。

【0100】前記ウレタンプレポリマーの製造に用いられる(i) 脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートとしては、炭素数2～12の脂肪族ジイソシアネート、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート；炭素数4～18の脂環式ジイソシアネート、たとえば1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキサン-4,4'-ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物など)；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これ等のうち好ましいものは、脂環式ジイソシアネートとくに1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン及び4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

【0101】(i) 成分として、芳香族ジイソシアネートを用いると焼付硬化時に塗膜が黄変しやすく、また塗膜が紫外線の影響により変色しやすいので好ましくない。

【0102】前記ウレタンプレポリマーの製造に用いられる(ii) 数平均分子量500～5,000、好ましくは1,000～3,000のポリエーテルジオール及びポリエステルジオールとしては、例えばアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)及び／又は複素環式エーテル(テトラヒドロフラン等)を重合又は共重合(ブロック又はランダム)させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコー

ル；ジカルボン酸(アジピン酸、コハク酸、セバチン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等)とグリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等)との縮重合させたもの、例えばポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート、ポリネオペンチルアジベート、ポリ-3-メチルペンチルアジベート、ポリエチレン/ブチレンアジベート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジベート；ポリラクトンジオール、例えばポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール；ポリカーボネートジオール；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

【0103】前記プレポリマーの製造に用いられる(iii) 低分子量ポリヒドロキシル化合物としては、数平均分子量が500未満であって、例えば上記ポリエステルジオールの原料として挙げたグリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；3価アルコール例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。低分子量ポリヒドロキシル化合物の量は前記ポリエーテルジオール又はポリエステルジオールに対し、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

【0104】前記ウレタンプレポリマーの製造に用いられる(iv) ジメチロールアルカン酸としては、例えばジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロールブチオン酸、ジメチロール酪酸等が挙げられ、好ましいものはジメチロールプロピオン酸である。ジメチロールアルカン酸の量は、カルボキシル基($-\text{COOH}$)として(i)～(iv)を反応させてなるウレタンプレポリマー中0.5～5重量%、好ましくは1～3重量%になる量である。カルボキシル基の量が0.5重量%未満では安定なエマルジョンが得にくく、5重量%を越えると、親水性が高くなるため、エマルジョンが著しく高粘度となり、また塗膜の耐水性を低下させる。更に該カルボキシル基はカチオン電着塗膜及び中塗り塗膜との付着性を向上させることができる。

【0105】該酸基の中和に用いられる3級アミンとしては、トリアルキルアミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン；N-アルキルモルホリン、例えばN-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン；N-ジアルキルアルカノールアミン、例えばN-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミン；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これ等のうち好ましいものは、トリアルキルア

ミンであり、特に好ましいものはトリエチルアミンである。3級アミンの中和量は、ジメチロールアルカン酸のカルボキシル基1当量に対し、通常0.5～1当量、好ましくは0.7～1当量である。

【0106】該塗料(B)には有機溶剤、体質顔料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤などを含有することができる。

【0107】該塗料(B)の塗装方法は特に限定されず、例えばスプレー塗装、ハケ塗り、浸漬塗装などがあり、塗装膜厚は乾燥膜厚で約1～20 μm 、特に5～15 μm が好ましい。

【0108】本発明の方法においては、前記未硬化電着塗面に上記水性プライマー塗膜を形成し、必要に応じて該塗面を60～100℃程度で3～10分間プレヒートし、次いで該未硬化塗膜面に中塗りあるいは直接上塗りとなる有機溶剤型塗料を塗装してから、加熱して該3層塗膜を同時に硬化せしめることを特徴とする。すぐれた仕上がり外観などが要求される場合には、該水性プライマー塗面に中塗り塗料を塗装してこれら塗膜を同時硬化せしめた後、上塗り塗装することが好ましい。

【0109】以下、本発明において用いる有機溶剤型塗料(以下、「塗料(C)」と略称することがある)について説明する。

【0110】塗料(C)としてまず中塗り塗料を塗装する場合、該中塗り塗料としては、特に制限なく従来公知の有機溶剤型中塗り塗料が使用でき、例えばポリエステル系樹脂とアミノ樹脂とをビヒクル成分とするもの、このアミノ樹脂をポリイソシアネート化合物やブロック化ポリイソシアネート化合物に代えたもの等を挙げることができるが、このうち硬化性、付着性等の点から、ポリエステル系樹脂とアミノ樹脂にさらに脂環式エポキシ化合物を配合してなる塗料が好適である。

【0111】該ポリエステル系樹脂としては、例えば多塩基酸(例えば(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)トリメリット酸、(無水)コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、シクロヘキシルジカルボン酸、アジピン酸などの1分子中に2～4個のカルボキシル基又はカルボン酸メチルエステル基を有する化合物)と、多価アルコール(例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキシルジメチロール等の1分子中に2～6個の水酸基を有するアルコール)とをエステル化反応又はエステル交換反応により製造したものが使用できる。更に上記したもの以外にも一塩基酸(例えば大豆油、サフラワー油、ヤシ油、ヒマシ油、安息香酸)を必要に応じて使用する

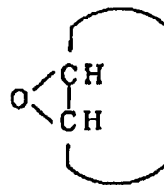
ことができる。

【0112】上記ポリエステル系樹脂は、数平均分子量約1,000～100,000、好ましくは約2,000～20,000、水酸基価約10～200、好ましくは約20～150であることが好ましい。数平均分子量が約1,000未満になると、塗膜の機械的性質が低下し、一方数平均分子量が約100,000を越えると塗装作業性、仕上り性などが低下するので好ましくない。また水酸基価が約10未満になると塗膜の物理化学的性質が低下し、一方、水酸基価が約200を越えると、塗膜の耐水性などが低下するので好ましくない。

【0113】上記アミノ樹脂は、前記樹脂と反応し三次元に架橋硬化した塗膜を形成するためのものであって、具体的には、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂並びにこれらのメチロール化物、アルキルエーテル化物などが包含される。該アミノ樹脂の中でもメラミンホルムアルデヒド樹脂を主成分として用いるのが硬化性の観点から好ましい。アミノ樹脂は、通常、前記樹脂との合計固形分重量に基づいて約10～50重量%で配合するのが望ましい。

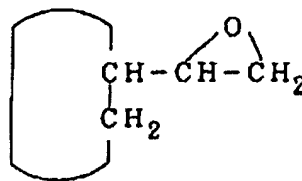
【0114】上記脂環式エポキシ化合物は、塗膜の硬化性を向上させるためのものであって、脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基から選ばれる少なくとも1種以上のエポキシ基を1分子中に少なくとも2個以上有するものである。該脂環式炭化水素環は3員の小員環のものから7員環又はそれ以上のものであってもよく、また、該環は、単環でも多環でもよく、更に環が有橋炭化水素環を構成していてもよい。該脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基としては、例えば：

【化17】



で示される基が包含され、また、脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基としては、例えば式：

【化18】



で示される基が挙げられる。

【0115】該脂環式エポキシ化合物に替えて脂肪族グリシジル基を2個以上有する化合物(例えばジグリシジ

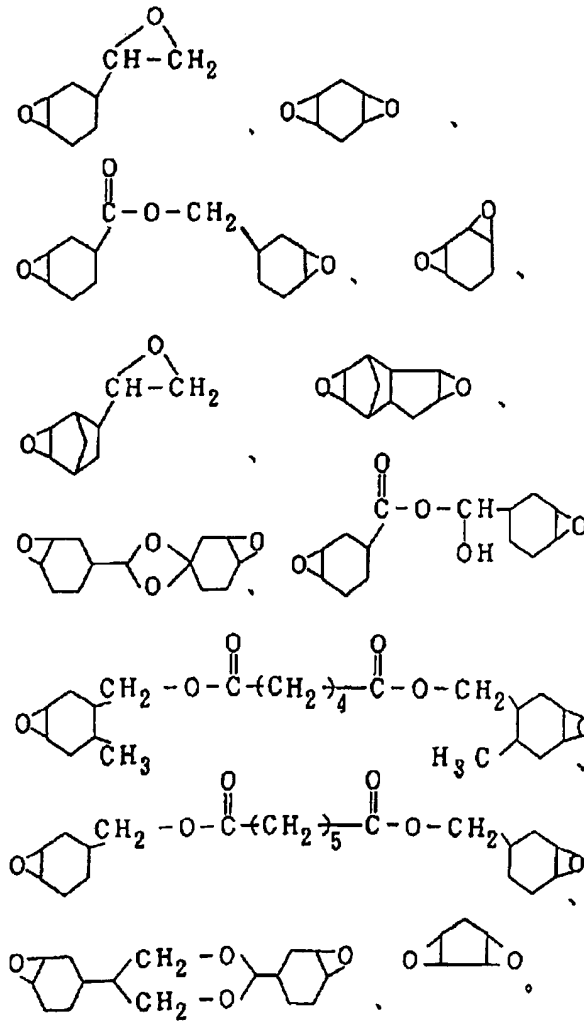
ルエーテル、ビスフェノールA-エピクロヒドリン系)を用いると、塗料貯蔵安定性、塗膜性能などが悪くなるので、本発明においては脂環式エポキシ化合物を用いることが特に重要である。

【0116】脂環式エポキシ化合物としては、工業的に*

*入手可能なものを使用することができ、そのような脂環式エポキシ化合物の具体例としては下記のを例示することができる。

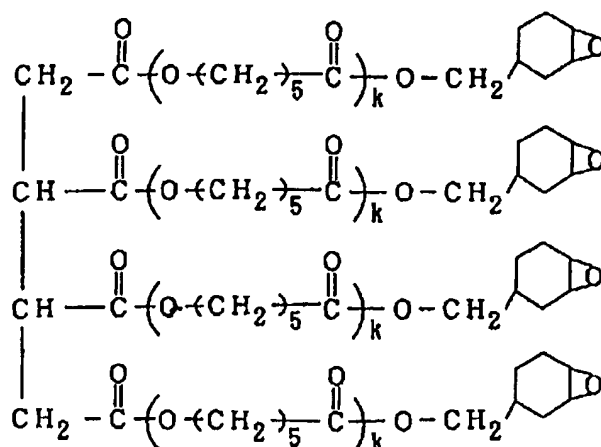
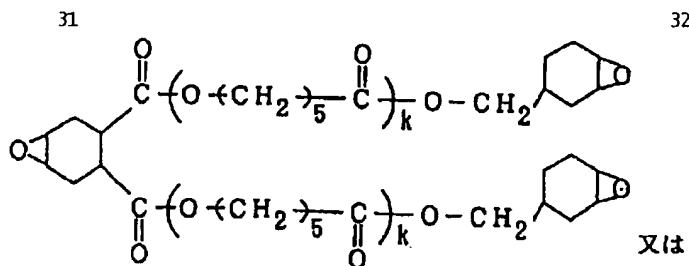
【0117】

【化19】



【0118】また下記一般式：

【化20】

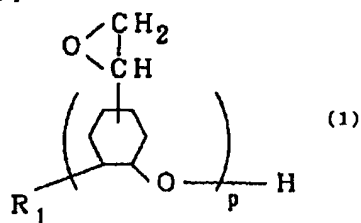


(各式中、 k は0～15の整数である)で表わされる化合物。

【0119】さらにまた、下記一般式及び単位式

(1)、(2)又は(3)をもつ化合物などが挙げられる。

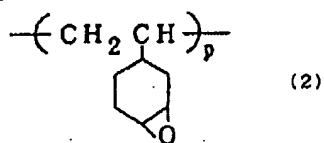
【化2 1】



* (式中、R₁ は活性水素を有する有機残基であり、p は 2～100である。)

【0 1 2 0】

【化22】

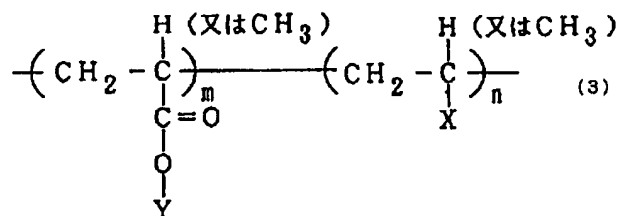


(式中、 p は前記と同様の意味を示す。)

【0 1 2 1】

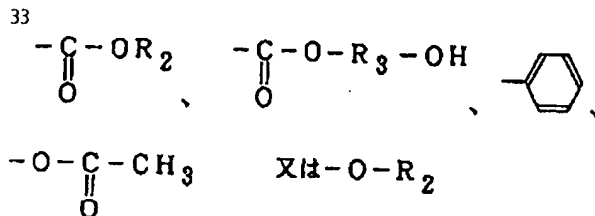
【化23】

*



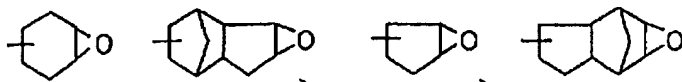
(式中、Yは脂環式エポキシ残基であり、Xは

【化24】



であり、 R_1 は C_{1-18} アルキル基又はシクロアルキル基であり、 R_2 は C_{1-6} アルキレン基であり、 n は0~100であり、 m は5~100である。)

*【0122】上記単位式(3)におけるYは、
【化25】



などの脂環式エポキシ基を有する有機基である。

【0123】上記単位式(1)~(3)を有する化合物としては、前記塗料(A)のエポキシ樹脂(II)の製造のところにおける説明の如きもの、例えば下記したもの

【0124】単位式(1)を有する化合物としては、前記エポキシ樹脂(II)の第1の製造方法に従って活性水素を有する有機化合物を開始剤にし、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られるビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド開環重合体を過酸、ハイドロパーオキサイド等の酸化剤でエポキシ化することによって製造したものを使用できる。該単位式(1)を有する化合物として、例えばEHPE-3150、EHPE-3100、EHPE-1150(以上、ダイセル化学工業社製、商品名)などが挙げられる。

【0125】単位式(2)を有する化合物としては、前記エポキシ樹脂(II)の第3の製造方法に従って4-ビニルシクロヘキサン-1,2-オキシドをラジカル重合反応させることによって製造できる。該ラジカル重合反応は、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の重合性不飽和結合に基づく重合反応と同様の方法、条件を用いて実施することができる。このような重合反応の一例として、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60~180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は通常1~10時間程度とすることができる。また、有機溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。さらに、ラジカル開始剤として通常用いられているものをいずれも用いることができ、その具体例として、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物；アゾイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を示すことができる。

【0126】単位式(3)を有する化合物としては、上

記単位式(2)を有する化合物の製造法と同様にして例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、市販品としてMETHB、AETHB

(いずれもダイセル化学工業社製、商品名)などの重合性エポキシモノマーを単独もしくは他のラジカル重合性モノマーとラジカル重合反応させたものが挙げられる。

【0127】上記脂環式エポキシ化合物は、数平均分子量約100,000以下、好ましくは約50,000以下、さらに好ましくは30,000以下、脂環式エポキシ基の数が平均約2~400個のものが好ましい。数平均分子量が約100,000を越えると塗膜の平滑性が低下する。またエポキシ基が平均約2個より少ないと塗膜の硬化性が低下し、一方エポキシ基が約400個より多くなると塗料の貯蔵安定性、さらに塗膜を塗り重ねる場合の密着性などが低下するので好ましくない。

【0128】上記脂環式エポキシ化合物は、前記ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂との総合計量(固形分)100重量部に対して約1~20重量部、好ましくは約2~10重量部で配合することが望ましい。

【0129】該塗料で用いられる有機溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、キシレン、トルエン等の炭化水素系；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系、エタノール、プロパノール、2-エチルヘキシルアルコール等のアルコール系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、スワゾール310、スワゾール1000(コスモ石油社製)等の芳香族石油溶剤系等が挙げられ、適宜使用できる。また該塗料の形態は、有機溶液型が最も好ましいが、上記ビヒクル成分を用いた非水分散型、ハイソリッド型などであってもさしつかえない。さらに該塗料には、体質顔料、着色顔料、その他塗料用添加剤などを必要に応じて配合することができる。

【0130】該塗料の塗装法は特に限定されるものではなく、それ自体既知の方法が採用でき、例えばスプレー塗装、ハケ塗り、浸漬塗装、静電塗装などが挙げられ、その塗装膜厚は乾燥塗膜に基づいて一般に10~50μ

m、特に20～30 μ mの範囲が好ましい。

【0131】本発明に従い、水性プライマー塗膜または中塗り塗膜の表面上に上塗り塗料を塗装する場合、使用される上塗り塗料は、特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂及びこれらの変性樹脂を基体樹脂成分とし、そして（ブロック）ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、金属キレート、アルコキシシラン化合物を架橋剤（又は触媒）として含有する塗料が挙げられる。また上記中塗り塗料で述べた脂環式エポキシ化合物を含有することもできる。これらの塗料の形態は電着塗膜上に直接塗装する場合には前記中塗り塗料と同様に有機溶剤型となるが、中塗り塗膜上であれば特に制限されるものではなく、有機溶液型、非水分散液型、水溶（分散）液型、粉体型、ハイソリッド型などが使用できる。

【0132】上塗り塗料は、上記のビヒクル主成分を用いた塗料にメタリック顔料および／または着色顔料を配合したメタリック塗料またはソリッドカラー仕上げ塗料とこれらの顔料を全くもしくは殆ど含まないクリアー塗料（カラークリアー塗料も含む）に分類することができる。そして、これらの塗料を用いて、好ましくは中塗り塗膜上に上塗り塗膜を形成する方法として、例えば、下記①～③が挙げられる。

【0133】① メタリック顔料、必要に応じて着色顔料を配合してなるメタリック塗料または着色顔料を配合してなるソリッドカラー塗料を塗装し、加熱硬化する。

② メタリック塗料またはソリッドカラー塗料を塗装し、加熱硬化した後、さらにクリアー塗料を塗装し、再度加熱硬化する。

③ メタリック塗料またはソリッドカラー塗料を塗装し、続いてクリアー塗料を塗装した後、加熱して該両塗膜を同時に硬化する。

【0134】これらの上塗り塗料は、スプレー塗装、静電塗装などで塗装することが好ましい。また、塗装膜厚は、乾燥塗膜に基いて、上記①では25～45 μ m、上記②、③では、メタリック塗料ならびにソリッドカラー塗料は10～30 μ m、クリアー塗料は25～50 μ mがそれぞれ好ましい。

【0135】本発明の方法においては、塗料（A）をカチオン電着塗装し、加熱硬化させることなく、該未硬化塗面に塗料（B）を塗装し、さらに塗料（C）を塗装したのち、加熱して該3層塗膜を同時に硬化させる。これら塗膜を硬化させるための加熱温度は、特に制限を受けないが、通常、70～250℃、特に120～160℃の範囲が好ましい。該温度で15～40分間加熱するのが適当である。塗料（C）として中塗り塗料を塗装した上に、前記上塗り塗装を行なう場合には、該上塗り塗料の加熱条件は、ビヒクル成分および被塗物の材質等によって任意に採択できるが、一般には約60～約140

℃、特に80～140℃で10～40分間が好ましい。

【0136】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電着塗膜と該塗膜上の水性プライマー塗膜及び有機溶剤型塗料の塗膜の硬化が3コート1ベーク方式であるため、カチオン電着塗膜のみを硬化するための加熱乾燥炉が全く必要でない。その設備費、用地および炉のランニング諸経費（燃料費、メンテナンス費その他）がすべて省略でき、従来の3コート3ベーク方式あるいは3コート2ベーク方式にくらべてかなりのコストメリットが期待できる。さらに、本発明によって形成される複層塗膜は、塗装工程を短縮しても電着膜によるブリード、硬化阻害などの発生がなく、水性プライマー塗膜の有する耐チップング性が十分に発揮され、さらに平滑性、光沢、鮮映性などの仕上り性、付着性、耐湿性および硬化性等に優れるものである。

【0137】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例中「部」は「重量部」であり、「％」は「重量％」である。

【0138】I 製造例

I-1 基体樹脂（I）の製造

①基体樹脂（I-①）

エポキシ当量950のビスフェノールAタイプエポキシ樹脂〔商品名「エビコート1004」、シェル化学社製〕1900部をブチルセロソルブ993部に溶解し、ジエタノールアミン210部を反応させて固形分68％、第1級水酸基当量528、アミン価53をもつ基体樹脂（I-①）を得た。

②基体樹脂（I-②）

モノエタノールアミン39部を反応容器中で60℃に保ち、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド100部を滴下し、60℃で5時間反応させ、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのモノエタノールアミン付加物を得た。別にエポキシ当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル950部、エポキシ当量340のプロピレングリコールジグリシジルエーテル340部、ビスフェノールA456部及びジエタノールアミン21部を仕込み、120℃まで昇温し、エポキシ価が1.02ミリモル/gになるまで反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル479部で希釈、冷却したのち、温度を100℃に保ちながら、ジエタノールアミン158部及び上記N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのモノエタノールアミン付加物43部を加え、粘度上昇が止まるまで反応させ、樹脂固形分80％、第1級水酸基当量518、アミン価54の基体樹脂（I-②）を得た。

③基体樹脂（I-③）

エポキシ当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル950部、エポキシ当量330のエポキシ樹脂X

B-4122 (チバガイギー社製商品名) 330部、ビスフェノールA 456部及びジエタノールアミン21部を仕込み、120℃まで昇温し、エポキシ価が、1.02ミリモル/gになるまで反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル489部で希釈、冷却したのちジエタノールアミン126部、上記N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのモノエタノールアミン付加物53.5部及びN-メチルアミノエタノール18.5部を加え、反応させ、樹脂固形分80%、第1級水酸基当量592、アミン価55の基体樹脂(Ⅰ-③) 10を得た。

【0141】Ⅰ-2 硬化用樹脂(Ⅱ)の製造

①硬化用樹脂(Ⅱ-①)

EHPE3150 [エポキシ当量175~195、ダイセル化学工業社製] 32.6部とプロピレングリコールモノメチルエーテル8.2部を100℃で加熱溶解し、固形分80%、エポキシ当量190の硬化用樹脂(Ⅱ-①) 40.8部を得た。該樹脂の数平均分子量は約1,500であった。

【0142】②硬化用樹脂(Ⅱ-②)

ビニルノルボルネンオキシド136部、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド124部及びトリメチロールプロパン18部にBF₃・エーテラートの10%酢酸エチル溶液200部を50℃で4時間かけて滴下して開環重合を行なった。酢酸エチルを加えて水洗し、酢酸エチル層を濃縮してから新に酢酸エチル130部を加えて溶解し、過酢酸160部を酢酸エチル溶液として50℃で4時間かけて滴下し、更に50℃で2時間熟成しエポキシ化反応を行なった。酢酸、酢酸エチル、過酢酸を除去後、酢酸エチル500部に40℃で溶解し、つづいて250部の蒸留水で4回洗浄後酢酸エチルを除去し、80℃で78部のプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分80%、エポキシ当量202の硬化用樹脂(Ⅱ-②)を得る。該樹脂の数平均分子量は約1,300であった。

【0143】③硬化用樹脂(Ⅱ-③)

リモネンの部分エポキシ化物(2-メチル-4-イソプロペニル-1-シクロヘキセンオキシド)304部とトリメチロールプロパン18部に、BF₃・エーテラートの10%酢酸エチル溶液200部を50℃で4時間かけて滴下した。以下の操作を硬化用樹脂(Ⅱ-②)と同様に行ない、80℃で80部のエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、固形分80%、エポキシ当量205の硬化用樹脂(Ⅱ-③)を得る。該樹脂の数平均分子量は約1,000であった。

【0144】④硬化用樹脂(Ⅱ-④)

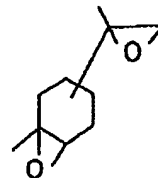
2,4-または1,4-ジメチル-4エチニル-1シクロヘキセンオキシド304部を用い、硬化用樹脂(Ⅱ-②)と同様に行ない、固形分80%、エポキシ当量199の硬化用樹脂(Ⅱ-④)を得る。該樹脂の数平均分子

量は約950であった。

【0145】⑤硬化用樹脂(Ⅱ-⑤)

セロキサイド3000 [

【化26】



、ダイセル化学工業社製商品名] 460部、アルミニウムアセチルアセトナート0.3部及びテトラエトキシシラン5部に蒸留水0.1部を加え、80℃で1時間保った後、120℃で3時間反応後エチレングリコールモノブチルエーテル116部を加えて、固形分80%エポキシ当量280の硬化用樹脂(Ⅱ-⑤)を得る。該樹脂の数平均分子量は約1,100であった。

【0146】⑥硬化用樹脂(Ⅱ-⑥)

シクロペンタジエンの二量体132部を酢酸エチル70部に溶解し、過酢酸160部を酢酸エチル溶液として35℃で7時間かけて滴下し、更に40℃で6時間熟成した。酢酸、酢酸エチル、過酢酸を除去後、酢酸エチル500部に40℃で溶解し、つづいて250部の蒸留水で5回洗浄後酢酸エチルを除去し、80℃で43部のメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分80%、エポキシ当量90の化合物(D)を得た。

【0147】4-ビニルシクロヘキセン94部を酢酸エチル75部に溶解し、過酢酸160部を酢酸エチル溶液として50℃で4時間かけて滴下し、更に50℃で2時間熟成した。酢酸、酢酸エチル、過酢酸を除去後、酢酸エチル500部に40℃で溶解し、つづいて250部の蒸留水で5回洗浄後酢酸エチルを除去し、80℃で32部のメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分80%、エポキシ当量65の化合物(E)を得た。化合物(D) 225部と化合物(E) 163部にアルミニウムアセチルアセトナート0.2部及びトリメチロールプロパン10部を加え、100℃で1時間保った後、150℃で3時間反応後エチレングリコールモノブチルエーテル60部を加えて冷却する。固形分70%、エポキシ当量210の硬化用樹脂(Ⅱ-⑥)を得る。該樹脂の数平均分子量は約1,100であった。

【0148】⑦硬化用樹脂(Ⅱ-⑦)

METHB (3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート) 33.4部にアゾビスジメチルバレロニトリル2部を溶解したものを、100℃に加熱したメチルイソブチルケトン10部とブチルセロソルブ10部との混合溶剤に2時間かけて滴下し、1時間熟成後、125℃に昇温して更に1時間熟成し、固形分60%、エポキシ当量196の硬化用樹脂(Ⅱ-⑦) 溶液54部を得た。該樹脂の数平均分子量は約10,000であった。

【0149】㊟硬化用樹脂(II-㊟)

METHBモノマー32.0部とヒドロキシエチルアクリレート8.0部を混合したものにアゾビスジメチルバレロニトリル2.4部を溶解したものを100℃に加熱したブチルセロソルブ24部に2時間かけて滴下し、1時間熟成した後、125℃に昇温して更に1時間熟成し、固形分60%、エポキシ当量245の硬化用樹脂(II-㊟)64.8部を得た。該樹脂の数平均分子量は約12,000であった。

【0150】㊟硬化用樹脂(II-㊟)

3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート37部とヒドロキシエチルアクリレート3部を混合したものにアゾビスジメチルバレロニトリル2.4部を溶解し、以下硬化用樹脂(II-㊟)と同様に処理を行ない、固形分60%、エポキシ当量200の硬化用樹脂(II-㊟)を得た。該樹脂の数平均分子量は約15,000で

あった。

【0151】I-3 顔料ペーストの製造

顔料ペースト(P-1)

基体樹脂12.5部に10%辛酸4.4部を加え、攪拌しながら脱イオン水15部を加える。更にチタン白10部、クレール10部、カーボン1部、塩基性ケイ酸鉛2部を加え、ボールミルで24時間分散後脱イオン水11部を加え、固形分50%のペーストを得た。基体樹脂は、表1に記載の各製造例と同一のものをを用いた。

10 【0152】I-4 カチオン電着塗料(A-1)の製造

上記の基体樹脂、硬化用樹脂および触媒を表1に示した配合量に混合して塗料(A-1)の水性エマルジョンを得た。

【0153】

【表1】

41

42

表 1

カチオン電着塗料	ン	基 体 樹 脂		硬化用樹脂		10%ギ酸水溶液	オクチル酸鉛	p H
		名 称	量	名 称	量			
A-1-①	①	I-①	86	II-①	30	42	3.4	5.6
A-1-②	②	I-②	86	II-②	30	21	3.4	6.4
A-1-③	③	I-③	86	II-③	30	21	3.4	6.4
A-1-④	④	I-①	86	II-④	40	25	3.4	5.6
A-1-⑤	⑤	I-②	86	II-⑤	40	21	3.4	6.4
A-1-⑥	⑥	I-③	86	II-⑥	40	21	3.4	6.4
A-1-⑦	⑦	I-①	86	II-⑦	50	25	3.4	5.6
A-1-⑧	⑧	I-②	86	II-⑧	50	21	3.4	6.4
A-1-⑨	⑨	I-③	86	II-⑨	50	21	3.4	6.4

【0154】表1において、基体樹脂および硬化用樹脂の配合量はいずれも樹脂固形分で示しており、脱イオン水を配合して固形分20%に調製したのち、さらに、前記顔料ペースト（P-1）を92部および脱イオン水を配合して固形分20%の各カチオン電着塗料を作成した。*40

*【0155】I-5 カチオン電着塗料（A-2）の製造

下記成分①～⑥を一緒にし150℃で2時間反応させた後、成分⑦～⑨を配合し、80～90℃で3時間反応させ、固形分75%の基体樹脂（I-④）を得た。

①ビスフェノール型エポキシ樹脂

（チバガイギー社製「アラルダイト #6071」）

930 部

②ビスフェノール型エポキシ樹脂

（チバガイギー社製「アラルダイト GY2600」）

380 部

③ポリカプロラクトンジオール

（ダイセル社製「ブラクセル #205」）

550 部

④ジメチルベンジルアミン酢酸塩

2.6部

43	44
⑤p-ノニルフェノール	79 部
⑥モノエタノールアミンのメチル イソブチルケトンケチミン化物	71 部
⑦ジエタノールアミン	105 部
⑧ブチルセロソルブ	180 部
⑨セロソルブ	525 部

【0156】次いで、上記基体樹脂（I-④）を第4級塩化して固形分60%に調整したものを5.73部、チタン白14.5部、カーボン0.54部、クレー7.0部、ケイ酸鉛2.3部、ジブチル錫オキサイド2.0部、脱イオン水27.49部からなる固形分50%の顔料ペースト（P-2）を作成した。

【0157】前記基体樹脂（I-④）を用いて下記表2*

*に示す配合の固形分32%の水性エマルジョンを作成した。次いで、この水性エマルジョン318.75部に前記顔料ペースト（P-2）59.56部及び脱イオン水280.59部を混合し固形分20%の各カチオン電着浴を作成した。

【0158】

【表2】

表2

カチオン電着塗料		A-2-①	A-2-②
水性 エマ ル ジ ョ ン 組 成	基体樹脂（I-④）	112 部	112 部
	メチルエチルケトオキシ ムジブロックイソホロ ンジイソシアネート（注）	16.0	12.4
	メチルエチルケトオキシ ムジブロックキシリレ ンジイソシアネート（注）	—	3.6
	ポリプロピレングリ コール4000	1.0	1.0
	酢酸鉛	1.0	1.0
	10%酢酸	9.3	9.3
	脱イオン水	179.45	179.45

（注）メチルエチルケトオキシム …… 分子量87

【0159】I-6 カチオン電着塗料（A-3）の製造（比較製造例）

カチオン電着塗料（A-3）は、前記カチオン電着塗料 A-2-①の製造におけるジブロックイソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシム（ブロック剤）を、ジフェニルメタンジイソシアネートをエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（分子量174）でジブロックしたものに代えた以外はすべてA-2-①と同様にして製造した。

【0160】I-7 水性プライマー（B）の製造

ポリブチレンアジベート（数平均分子量2,000）230g、ポリカプロラクトンジオール（数平均分子量2,000）230g、ジメチロールプロピオン酸46

g、1,4-ブタンジオール13g及びイソホロンジイソシアネート240gを反応せしめてNCO含有量4.0%の末端NCOプレポリマーを得た。次に、得られたプレポリマーにアセトン330gを加え均一に溶解した後、攪拌下にトリエチルアミン31gを加え、更に、イオン交換水1,200gを加え、得られた水分散体を50℃で2時間保持し水伸長反応を完結させた後、減圧下アセトンを留去し、固形分42%のポリウレタンエマルジョンを得た。これを水性プライマー（B-1）とした。またプライマーとしてスチレンブタジエン系ラテックスを用いたものを（B-2）とした。

【0161】I-8 有機溶剤型塗料（C）の製造

反応容器に、無水フタル酸59.2部、ヘキサヒドロ無

水フタル酸23、1部、アジピン酸51、1部、トリメチロールプロパン27、3部及びネオペンチルグリコール84部を仕込み、加熱して生成する縮合水を除去しながら230℃で5時間反応させた後、キシレン/スワゾール1000=50/50の混合溶剤で固形分60%となるよう希釈し、水酸基価101、分子量5400のポリエステル樹脂溶液を得た。

*

表3

*【0162】上記ポリエステル樹脂溶液、アミノ樹脂、脂環式エポキシ化合物などを配合し、下記表3に示す組成の有機溶剤型中塗塗料(C-1)～(C-3)を製造した。

【0163】

【表3】

		C-1	C-2	C-3
組 成 (固 形 分)	ポリエステル樹脂溶液	100	100	100
	サイメル370(注1)	23	23	23
	EHP E-3150 (注2)		10	
	3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシメチルシクロヘキサノキシド			10
	DP-4(注3)	0.5	0.5	0.5
	チタン白	80	80	80
	カーボンブラック	0.3	0.3	0.3

(注1) 三井サイアナミド社製、アミノ樹脂

(注2) ダイセル化学工業社製、エポキシ化ポリビニルシクロヘキサノキシド、エポキシ当量190、平均分子量1500

(注3) DP-4 ジブチルりん酸(大八化学社製)

【0164】II 実施例及び比較例

上記製造例で得たカチオン電着浴を浴温30℃に調整して、リン酸亜鉛処理鋼板(0.8×150×70mm)を浸漬し、膜厚20～25μm(乾燥膜厚)となるように200～300Vで3分間電着塗装を行なった。次いで該塗板を引き上げ水洗し、水滴を除去した後、あるいはまた水滴を除去しさらに100℃で10分間水切り乾燥した後、該未硬化電着塗面に、上記製造例で得た水性プライマー(B)を水で粘調して膜厚10μm(乾燥膜厚)となるようにスプレー塗装し、80℃で5分間プレヒートし、続いて該未硬化塗面に、中塗りとして、上記製造例で得た有機溶剤型塗料(C)を粘調して膜厚25～30μm(乾燥膜厚)となるように噴霧塗装し、該3層塗膜を160℃で30分間加熱して同時に硬化させた(3コート1ベーク方式)。ただし、実施例13においては上記中塗り塗装を行わずに後述の上塗り塗料を直接水性プライマー塗面に塗装して3コート1ベークとし

た。また、比較例2においては、水性プライマーを塗装せず電着塗膜と中塗り塗膜の2コート1ベーク方式とし、比較例4においては電着塗膜を160℃で30分間加熱硬化した後、水性プライマー及び中塗り塗料を塗装し、該両塗膜を160℃で30分間加熱硬化した(3コート2ベーク方式)。得られた中塗り塗面の仕上り性を評価した。

【0165】さらに上記塗膜上に、上塗り塗料「アミラック黒」(関西ペイント社製、メラミン/ポリエステル系有機溶剤型熱硬化性塗料)を膜厚40～45μm(乾燥膜厚)となるように塗装し、140℃で30分間加熱硬化させて塗装板を得た。各実施例及び比較例で使用した電着塗料種、水性プライマー種、有機溶剤型塗料種および形成した複層塗膜の性能試験結果を下記表4に示す。

【0166】

【表4】

表4

	実 施 例												比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
カチオン電着塗料	A-1-①	A-1-①	A-1-②	A-1-③	A-1-④	A-1-⑤	A-1-⑥	A-1-⑦	A-1-⑧	A-1-⑨	A-2-①	A-2-②	A-1-①	A-3	A-1-①	A-1-②	A-3
電着水洗後の100℃×10分の乾燥工程の有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	-
水性プライマー(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-2	B-1
有機溶剤型中塗り塗料(C)	C-2	C-1	C-2	C-3	C-2	C-3	C-2	C-3	C-2	C-3	C-2	C-1	-	C-2	C-2	C-2	C-1
電着塗膜加熱減量 (a)	3.6	3.6	3.3	3.7	3.5	3.2	3.7	3.6	3.4	3.4	4.5	4.8	3.5	13	3.6	3.6	13
中塗り塗面の仕上り性 (a)	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○△	○	-	△	○	○	○
仕上り性 (a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐チップング性 (a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
付着性 (a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿性 (a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0167】上記表4における性能試験方法は下記のとおりである。

(※1) 加熱減量：鋼板の重量をW。とし、この鋼板に30℃において各カチオン電着塗料を膜厚20～25μmとなるように200～300Vで3分間カチオン電着後、電着浴から引き上げて塗面を水洗し、105℃で3時間加熱して塗膜中の水分のすべてもしくは殆どを除去してから塗膜重量(Y)を測定し、次いで、170℃で

20分間加熱して該塗膜を三次元架橋硬化した後の塗膜重量(Z)を測定した。これらの測定値を次式にあてはめて電着塗膜加熱減量(X)をもとめた。

【数2】

$$X(\%) = \left(\frac{Y - Z}{Y} \right) \times 100$$

【0168】(※2) 中塗り塗面の仕上り性：電着塗膜

および中塗り塗膜を同時硬化せしめて得られる中塗り塗面の平滑性及び鮮映性等の外観について目視評価した。

◎：良好、○：ちぢみ、へこみなどはないが、鮮映性がやや低下、△：ちぢみ、へこみなどがわずかに発生、×：多く発生。

【0169】（＊3）上塗り塗面の仕上り性：上塗り塗装後の該塗面の平滑性、光沢、鮮映性などの仕上り性を総合的に目視評価した。◎：良好、○：ほぼ良好、△：やや不良。

【0170】（＊4）耐チップング性：飛石試験機（スガ試験機（株）、JA-400型）を使用し、該試験機の試料ホルダーに塗装板を垂直にとりつけ250gの6号碎石を、同試験機の圧力計で4kg/cm²の空気圧で噴射し、碎石を塗装板に対し垂直に衝突させる。その時のハガレ傷の程度を下記基準で評価する。＊

＊◎（良）：上塗り塗膜の一部に傷がごくわずかに認められる。

○（やや良）：電着塗膜と上塗りおよび中塗り塗膜の一部に傷がわずかに認められる。

△（やや不良）：電着塗膜と上塗りおよび中塗り塗膜に傷がかなり認められる。

×（不良）：衝撃部の電着塗膜の剥離と上塗りおよび中塗り塗膜に大きな傷や剥離が非常に多く認められる。

【0171】（＊5）付着性：ゴバン目（1×1mm100個）セロハン粘着テープテストによった。○は、はがれなしを示す。

【0172】（＊6）耐湿性：温度50℃、相対湿度98～100％RHのブリスターボックスに、7日間放置後とり出し、フクレの有無を調べた。○はフクレなし、△はややフクレ発生を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
C25D 13/06

識別記号 庁内整理番号
C

F I

技術表示箇所

(72)発明者 吉川 直幸
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.